

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 H01M 4/40, 4/02, 10/40		A1	(11) 国際公開番号 WO00/24070
			(43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05805			佐藤俊忠(SATO, Toshitada)[JP/JP] 武澤秀治(TAKEZAWA, Hideharu)[JP/JP]
(22) 国際出願日 1999年10月20日(20.10.99)			〒571-0064 大阪府門真市御堂町25-3 松幸寮 Osaka, (JP)
(30) 優先権データ 特願平10/300547 特願平10/302466 特願平11/244061 特願平11/246273 特願平11/270703	1998年10月22日(22.10.98) 1998年10月23日(23.10.98) 1999年8月30日(30.08.99) 1999年8月31日(31.08.99) 1999年9月24日(24.09.99)	JP JP JP JP JP	松田宏夢(MATSUDA, Hiromu)[JP/JP] 〒666-0261 兵庫県川辺郡猪名川町松尾台2-1-11 L-209 Hyogo, (JP) 豊口吉徳(TOYOGUCHI, Yoshinori)[JP/JP] 〒581-0003 大阪府八尾市本町2-9-4 Osaka, (JP) 中桐康司(NAKAGIRI, Yasushi)[JP/JP] 〒610-0352 京都府京田辺市花住坂1-5-4 Kyoto, (JP)
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]			(74) 代理人 弁理士 石井和郎(ISHII, Kazuo) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka, (JP)
〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)			
(72) 発明者; および			
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 美藤靖彦(BITO, Yasuhiko)[JP/JP]			(81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
〒587-0032 大阪府南河内郡美原町さつき野東3-21-19 Osaka, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: SECONDARY CELL HAVING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE

(54) 発明の名称 非水電解質二次電池

(57) Abstract

A secondary cell having a non-aqueous electrolyte, characterized in that it has an improved negative electrode comprising particles of an alloy having a composition represented by the formula (1): $Li_xM^1_aM^2$; wherein M^1 represents at least one element selected from the element group consisting of Ti, Zr, V, Sr, Ba, Y, La, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ir, Ni, Cu and Fe, M^2 represents at least one element selected from the element group consisting of Mg, Ca, Al, In, Si, Sn, Pb, Sb, and Bi, M^1 and M^2 are different each other, $0 \leq x \leq 10$, and $0.1 \leq a \leq 10$, with the proviso that $2 \leq a \leq 10$ when M^1 represents Fe, and having at least two phases which are different in composition each other.

(57)要約

負極の改良された非水電解質二次電池が開示されている。負極は式

(1) ;

$$Li_xM^1_aM^2 \quad (1)$$

(式中 M^1 は Ti、Zr、V、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Co、Ir、Ni、Cu、および Fe からなる元素群 m^1 より選択される少なくとも 1 種の元素、 M^2 は Mg、Ca、Al、In、Si、Sn、Pb、Sb、および Bi からなる元素群 m^2 より選択される少なくとも 1 種の元素、 M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq a \leq 1.0$ である。ただし、 M^1 が Fe のみからなる場合、 $2 \leq a \leq 1.0$ である。)

で示される組成を有する合金粒子を含み、前記合金中には組成の異なる少なくとも 2 つの相が存在する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジラント
BF ブルガリア	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャド
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア田ユーログスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノルウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュージーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明細書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池、特にリチウムを可逆的に吸蔵・放出する負極の改良に関する。

背景技術

リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、盛んに研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらは層状またはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されてきた。しかしながら、金属リチウムは、充電時に電極表面に樹枝状にリチウムが析出し、充放電効率が低下したり正極と接して内部短絡を生じりするという問題点を有していた。このような問題を解決するため、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵・放出することができるリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金を負極に用いる検討がなされてたが、深い充放電を繰り返すと電極の微細化が生じサイクル特性に問題があった。現在はこれら負極活物質よりも容量は小さいが、リチウムを可逆的に吸蔵・放出でき、サイクル性および安全性に優れた黒鉛系の炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。

上述の黒鉛材料を負極に使用した場合、その実用容量は350mAh/gと、理論容量(372mAh/g)に近い値で使用されている。また、理論密度が2.2g/ccと低く、実際に負極シートとした場合にはさらに密度が低下することから、体積あたりでより高容量の金属材料を負極として利用することが望まれている。

しかし、金属材料を負極として使用する上での課題として、リチウムの挿入・脱離にともなう膨脹・収縮の繰り返しによって生ずる微粉化が挙げられる。この微粉化により活物質の反応性が低下し、充放電サイクル寿命が短くなる。

これらを解決するため、例えば微粉化に対しては、一粒子内にリチウムを吸蔵できる相と吸蔵しない相を共存させることにより、充電状態(吸蔵状態)でもリチウムを吸収しない相が応力緩和することで膨脹の抑制を図ろうとする提案がなされている(特開平11-86854号公報)。また、一粒子内にリチウムを吸蔵する相を2相以上存在させることにより、各相のリチウム吸蔵時の構造変化による膨脹を緩和し、微粉化を抑制しようとする提案がなされている(特開平11-86853号公報)。

しかし、これらの手法を取り入れた負極材料であっても、充放電サイクルの進行にともない活物質の微粉化が生じ、サイクル劣化が大きくなる。この要因として以下のことが考えられる。すなわち、活物質粒子内に複数の相が存在する場合、相の界面に膨脹応力を逃がすことが可能であっても、各相の膨張率が大きく異なると、活物質粒子内での応力の不均一化が生じやすい。このため、強く膨脹応力が働いた一部の相から微粉化が生じ、それが活物質粒子から遊離する。こうして活物質の微細化が進行する。一つの相がリチウムと合金化しやすい元素の単体であると、上述のようにして生じる微細化はより起こりやすい。

本発明は、以上に鑑み、高容量かつ充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。

本発明は、膨脹・収縮にともなう微粉化を防止することにより高容量と長寿命を両立した非水電解質二次電池の負極を提供する。

発明の開示

本発明の非水電解質二次電池は、充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解質を具備し、前記負極は式（1）；

$$Li_xM^1_aM^2 \quad (1)$$

（式中M¹はTi、Zr、V、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Co、Ir、Ni、Cu、およびFeからなる元素群m¹より選択される少なくとも1種の元素、M²はMg、Ca、Al、In、Si、Sn、Pb、Sb、およびBiからなる元素群m²より選択される少なくとも1種の元素、M¹とM²とは異なる元素であり、0 ≤ x ≤ 10、0.1 ≤ a ≤ 10である。ただし、M¹がFeのみからなる場合、2 ≤ a ≤ 10である。）

で示される組成を有する合金粒子を含み、前記合金中には組成の異なる少なくとも2つの相が存在することを特徴とする。

前記の少なくとも2つの相は、それぞれ式（2）および式（3）；

$$M^3_c M^4 \quad (2)$$

$$M^5_d M^6 \quad (3)$$

（式中M³およびM⁵はそれぞれ上記元素群m¹より選択される少なくとも1種の元素、M⁴およびM⁶はそれぞれ上記元素群m²より選択される少なくとも1種の元素であり、0.25 ≤ c < 3、1 ≤ d ≤ 10、c < dである。）

で示される組成を有することが好ましい。

ここで、 M^1 はTi、Zr、Mn、Co、Ni、Cu、およびFeからなる群より選択される少なくとも1種の元素であるのがより好ましい。なかでもリチウムとの電気化学的な反応性が最も低い元素であるTi、Cu、およびFeからなる群より選択される少なくとも1種の元素であるのが最も好ましい。 M^2 はAl、Si、およびSnからなる群より選択される少なくとも1種の元素であるのがより好ましい。なかでもリチウムとの電気化学的な反応性が最も高い元素であるSiおよびSnの少なくとも1種の元素であるのが最も好ましい。

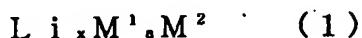
図面の簡単な説明

図1は本発明の負極材料の電極特性を評価するための試験セルの縦断面略図である。

図2は本発明の負極を備えた電池の特性を評価するための円筒形電池の縦断面略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の負極は式(1)；



(式中 M^1 はTi、Zr、V、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Co、Ir、Ni、Cu、およびFeからなる元素群 m^1 より選択される少なくとも1種の元素、 M^2 はMg、Ca、Al、In、Si、Sn、Pb、Sb、およびBiからなる元素群 m^2 より選択される少なくとも1種の元素、 M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq a \leq 1.0$ である。ただし、 M^1 がFeのみからなる場合、 $2 \leq a \leq 1.0$ である。)

で示される組成を有する合金粒子を含み、前記合金中には組成の異なる

少なくとも2つの相が存在する。

前記の少なくとも2つの相は、それぞれ式(2)および式(3)；



(式中 M^3 および M^5 はそれぞれ上記元素群 m^1 より選択される少なくとも1種の元素、 M^4 および M^6 はそれぞれ上記元素群 m^2 より選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.25 \leq c < 3$ 、 $1 \leq d \leq 10$ 、 $c < d$ である。)

で示される組成を有することが好ましい。

本発明の負極を構成する合金粒子は、上記式(2)で表される組成を有する相(以下A相という)および式(3)で表される組成を有する相(以下B相という)の組合せによって微粉化が抑制され、その結果充放電サイクルによる劣化が抑えられる。A相は、B相に比べて元素群 m^2 から選択される元素の比率が高い。元素群 m^2 から選択される元素は、電気化学的にリチウムと反応して均一な合金を形成しやすい金属元素であり、その比率が高いことはその相がリチウムと多量に反応することを意味している。従って、A相は、B相に比べてリチウムを多量に吸蔵することが可能である。そのためA相は、充電時の膨張が大きい。このA相に対して、リチウムを吸蔵する量は少ないが、充電時の膨張も小さいB相を共存させることによって、両相の膨張応力の差を小さくし、合金粒子全体の割れを防ぐことができる。一方、A相とリチウムに対して不活性な相とを組み合わせると、A相のみが膨張するので、両相の膨張応力の差が大きく、粒子が割れやすくなるのである。A相と不活性な相との組合せでは、容量が小さいものとなる。

本発明の合金粒子は、上記のように、A相とB相との組合せにおいて、リチウム挿入時の両相の膨張応力の差が小さく、合金粒子全体の膨張が

緩和され、従来例に比較して微粉化が抑制されるのである。1粒子中に
おけるA相およびB相は、どちらも複数の結晶粒で構成されるのが望ま
しい。

本発明におけるA相とB相との好ましい組合せ例を以下に列挙する。

(a) A相が、SrSn_x、BaSn_x、LaSn_x、ZrSn_x、
MnSn_x、CoSn_x、またはFeSn_xの単独または2種以上であり、B
相が、La_xSn、Zr_xSn_x、Zr_xSn、V_xSn、Mn_xSn、Mn_xSn_x、
Mn_xSn、FeSn_x、Fe_xSn、Fe_xSn、CoSn_x、Co_xSn_x、
Ni_xSn_x、Ni_xSn、Cu_xSn_x、Cu_xSn、Cu_xSn、Ti_xSn_xま
たはTi_xSnの単独または2種以上である。

(b) A相が、FeSnまたはCoSnの単独または2種であり、B相
が、La_xSn、Zr_xSn_x、Zr_xSn、V_xSn、Mn_xSn、Mn_xSn_x、
Fe_xSn、Fe_xSn、Co_xSn_x、Ni_xSn_x、Ni_xSn、Cu_xSn_x、
Cu_xSn、Cu_xSn、Ti_xSn_xまたはTi_xSnの単独または2種以上
である。

(c) A相が、Ti_xSn_xまたはCu_xSn_x単独または2種であり、B相が、
La_xSn、Zr_xSn_x、Zr_xSn、V_xSn、Mn_xSn、Mn_xSn_x、
Ti_xSn、Cu_xSn、Fe_xSn、Fe_xSn、Fe_xSn、Co_xSn_x、
Ni_xSn_x、Ni_xSn、Cu_xSnまたはTi_xSnの単独または2種以上
である。

(d) A相が、SrSn、BaSn、LaSnまたはTi_xSnの単独ま
たは2種以上であり、B相が、Mn_xSn、Fe_xSn、Fe_xSn、
Fe_xSn、Ni_xSn、Ni_xSn、Cu_xSn、Cu_xSnまたはTi_xSn
の単独または2種以上である。

(e) A相が、SrSi_x、BaSi_x、YSi_x、LaSi_x、TiSi_x、
ZrSi_x、VSi_x、CrSi_x、MoSi_x、WSi_x、MnSi_x

CoSi、CuSi、FeSi、またはNiSiの単独または2種以上であり、B相が、TiSi、Ti₂Si、ZrSi、V₂Si、CrSi、Cr₂Si、MoSi、W₂Si、MnSi、Mn₂Si、Mn₃Si、FeSi、Fe₂Si、Fe₃Si、CoSi、Co₂Si、Co₃Si、NiSi、Ni₂Si、Ni₃Si、CuSi、Cu₂Si、Cu₃SiまたはCu₄Siの単独または2種以上である。

(f) A相が、BaSi、TiSi、ZrSi、CrSi、MnSi、FeSi、CoSi、NiSiまたはCuSiの単独または2種以上であり、B相が、Ti₂Si、V₂Si、Cr₂Si、Mo₂Si、W₂Si、Mn₂Si、Mn₃Si、Fe₂Si、Fe₃Si、Co₂Si、Co₃Si、Ni₂Si、Ni₃Si、Cu₂Si、Cu₃SiまたはCu₄Siの単独または2種以上である。

(g) A相が、Ti₂Si、W₂Si、Mn₂Si、Fe₂SiまたはCu₂Siの単独または2種以上であり、B相が、V₂Si、Cr₂Si、Mo₂Si、Mn₃Si、Fe₃Si、Co₂Si、Co₃Si、Ni₃Si、Cu₃SiまたはCu₄Siの単独または2種以上である。

(h) A相が、SrSi、~~Cr₂Si~~、Co₂Si、またはCu₂Siの単独または2種以上であり、B相が、V₂Si、Mo₂Si、Mn₃Si、Fe₃Si、Co₃Si、Cu₃SiまたはCu₄Siの単独または2種以上である。

(i) A相が、SrAl、BaAl、BaAl₂、LaAl、LaAl₂、TiAl、ZrAl、ZrAl₂、VAl、V₂Al、CrAl、MoAl、WA1、MnAl、MnAl₂、Co₂Al、CuAl、FeAl、FeAl₂、NiAlまたはNi₂Alの単独または2種以上であり、B相が、SrAl、BaAl、LaAl、LaAl₂、TiAl、ZrAl、ZrAl₂、MoAl、MnAl、Co₂Al、CuAl、FeAl、NiAlまたはNi₂Alの単独または2種以上である。

FeAl、Fe₂Al、CoAl、NiAl、CuAlまたはCu₂Alの単独または2種以上である。

(j) A相が、SrAl、BaAl、LaAl、TiAl、ZrAl、MnAl、FeAl、CoAl、NiAlまたはCuAlの単独または2種以上であり、B相が、La₂Al₃、Zr₂Al₃、Mo₃Al、Fe₃AlまたはCu₂Alの単独または2種以上である。

本発明の合金粒子は、A相20～80原子%、B相80～20原子%、およびその他の相0～50原子%からなることが好ましい。第3の相としては、例えば元素群m²から選択される1種の元素のみからなる単体相(以下C相という)がある。C相は、合金中10原子%以下の範囲であれば、電池特性に支障はない。C相の割合は、5原子%以下であることがより望ましい。その他元素群m¹群から選択される元素の相などが存在してもよい。

A相とB相は、いずれか一方の相が他方の相のマトリクス中に島状に分散しているか、または両方の相が微細な結晶粒で構成されていることが好ましい。結晶粒が針状であると、上述の微粉化を抑制する作用はより良好に発揮される。この場合、結晶粒径は10μm以下であることが望ましい。より好ましい結晶粒径は0.05μm以上5μm以下である。結晶粒径が10μmより大きいと、リチウムを吸蔵する際の膨脹応力によって結晶粒自体が割れ、微粉化する可能性がある。結晶粒が針状である場合には、アスペクト比が1.5以上であるのが望ましい。結晶粒がそのような形状を有すると、いっそうA相とB相の膨脹応力の差が小さくなり、合金粒子の微粉化を抑制する効果が大きくなる。

A相およびB相の結晶粒の断面積は10⁻⁷cm²以下であることが好ましい。より好ましくは10⁻⁹cm²以上10⁻⁸cm²以下である。A相およびB相の結晶粒断面積が10⁻⁷cm²より大きい場合、リチウムを吸蔵

する際の膨脹応力によって結晶粒自体が割れ、微粉化の可能性が高くなるためである。

前記負極合金中においてB相の全体または一部がA相によって覆われている構造を有することがより好ましい。この構造により、いっそう合金粒子の膨脹応力が相殺されやすい。

本発明のさらに好ましい態様においては、合金中にM'で表される組成の相を有する。これによって、微粉化の抑制効果は高まる。M'は上記元素群m'から選択される元素の単体または2種以上の元素の化合物であり、その存在量は粒子全体の10～50原子%であることが好ましく、10～25原子%であるのがより好ましい。元素群m'の元素は、電気化学的にリチウムと反応しにくい元素であり、これらが合金中に存在することでさらに合金粒子の膨脹・収縮による微粉化を抑制することができる。M'で表される組成の相は、複数の結晶粒で構成されるのが望ましい。また、その結晶粒径は10μm以下であればよい。より好ましくは0.05μm以上5μm以下である。結晶粒径が10μmより大きくなると、充放電に関与しない相が多く存在することになり、低容量の負極となってしまう。合金中においてM'で表される組成の相の表面の全てまたは一部がA相またはB相によって覆われる構造を有することが好ましい。この構造によりいっそう合金粒子の膨脹応力が相殺されやすい。

A相およびB相がリチウムを最も多く吸蔵したときの組成をそれぞれ式 L_i, M^3, M^4 および L_i, M^5, M^6 で表し、それぞれの合金中での割合を原子比で w^1 および w^2 で表し、それぞれの吸蔵リチウムの割合を原子比で $L^1 = y / (c + 1)$ および $L^2 = z / (d + 1)$ で表したとき、 $L^1 \times w^1$ と $L^2 \times w^2$ の平均値；

$$LW = \{ (L^1 \times w^1) + (L^2 \times w^2) \} / 2$$

が2以下であることが好ましい。

前記式を満たす場合、A相およびB相双方の膨脹応力は最も小さくなり、合金粒子の微粉化は抑制される。LWが2より大きくなると、A相、B相およびM'で表される組成の相の3相を有していても膨張・収縮の緩和が難しい。電池の容量を若干落としてもサイクル特性を重視する場合には、LWは1以下が好ましい。

本発明の好ましい他の態様においては、負極は、式 $M^8_eM^9$ で示される組成からなる相が少なくとも1相存在する粒子表面の少なくとも50%以上が式 $M^{10}_eM^{11}_e$ （前記式中 $0 \leq e \leq 5$ であり、かつ $g = 1$ で $e \leq f$ 、または $g = 0$ であり、 M^8 および M^{10} はそれぞれ上記元素群m¹から選択される少なくとも1種の元素、 M^9 および M^{11} はそれぞれ上記元素群m²から選択される少なくとも1種の元素、 M^8 と M^9 および M^{10} と M^{11} とはそれぞれ異なる元素である。）で示される組成からなる相で被覆されている合金粒子により構成されている。式 $M^{10}_eM^{11}_e$ で表される表面相を形成することにより、粒子表面における割れを抑制し、その結果合金粒子の微粉化を抑制する。また、合金粒子の表面相が内部相よりリチウムと反応性が低いと、直接電解液の有機溶媒と反応することにより粒子表面に有機被膜が生成するのを防止する作用も有する。これにより、充放電効率が向上し、長寿命化が可能となる。

合金粒子表面全体の50%以上が上記表面相で覆われることで上述の作用は効果を発揮する。50%より低い被覆率では粒子の活性面が表面に多く出現するため上述の作用効果が薄れる。

また、元素群m¹から選択される少なくとも1種の元素種の濃度が、粒子表面から内部に向かって傾斜的に減少する合金粒子では、リチウムに対して反応性の低い相から活性な相へと連続的な傾斜相になっているので、微粉化を抑制する効果はさらに向上する。

内部相としての $M^8_eM^9$ で表される組成の相は、可能なかぎり微細な結

晶子を有することが良好な電池特性を与える。より具体的には、結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ を越えないことがよく、特に好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である。結晶粒径が微細になると結晶間の粒界領域が増大し、その間をリチウムイオンが移動しやすくなる。その結果、反応が均一となり、合金粒子の一部分に大きな負荷がかかることなく、安定な電池特性が得られる。

表面相としての M^{10}, M^{11} で表される組成の相も可能な限り微細な結晶子を有することが好ましい。より具体的には、結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ を越えないことがよく、特に好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である。内部相の場合と同様に、結晶粒径が微細になると結晶間の粒界領域が増大し、その間をリチウムイオンが移動しやすくなり、充分内部相に反応を行き渡らせることが可能となる。

本発明の合金粒子を製造する好ましい方法の1つは、以下の実施例に示すガスアトマイズ法である。しかし、その他に、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、気相化学反応法、メカニカルアロイ法などを適用することができる。合金粒子に表面相を作製する好ましい方法は、以下の実施例に示すメカニカルミリング法および無電解メッキ法である。その他、メカノケミカル法、CVD法、プラズマ法などを適用することもできる。

本発明の負極に用いられる合金粒子は、径が $45 \mu\text{m}$ を越えると、実際の負極シートが膜厚 $80 \mu\text{m}$ 程度であることから、負極表面の凸凹が多くなり電池特性に悪影響を与える。特に好ましい粒子径は $30 \mu\text{m}$ 以下である。

本発明の負極は、1～50重量%の量の導電剤を含むことが好ましい。より好ましい量は5～25重量%である。導電剤は、炭素材料が望ましい。特に望ましいのは黒鉛系材料である。

以下に本発明をその実施例によりさらに詳しく説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

本実施例では、各種合金について負極活性物質としての電極特性を評価した。本実施例に用いた合金は以下の方法で合成した。

まず、各種元素を塊状、板状、あるいは粒状のまま所定の比率で混合し、アーク溶解炉で鋳造した。得られた鋳造品をアルゴンガス雰囲気下で、ガスマトマイズ法により球状の合金粒子を得た。ここに用いた噴射ノズルの径は1mmφであり、アルゴンガス噴射圧は100kgf/cm²であった。得られた合金粒子を45ミクロンメッシュのふるいを通して平均粒径28μmの粒子を得た。

上記粒子について、X線回折分析を行ったところ、いずれも複数の相を有していることが確認された。それらの複数の相について、上記A相、B相、C相およびその他の相に分類して表1に示す。

上記粒子についてEPMA分析による面分析を行ったところ、どの合金も結晶子径は最大でも8μmであり、平均結晶子径は2.3μmであった。また、上記式(2)あるいは式(3)を満たす相の結晶子面積は、最大でも5×10⁻⁸cm²であった。いくつかの上記合金粒子において、上記元素群m²から選択される元素のみからなる相が観察された。その相の合金中における組成比は全体の5at%以下であった。表1中に存在比を列記する。

各合金粒子7.5gに、導電剤としての黒鉛粉末2g、および接着剤としてのポリエチレン粉末0.5gを混合して合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmの円盤に加圧成型した。こうして作製した電極の特性を検討するため、図1に示す試験セルを組み立てた。図1にお

いて、1は各種合金粒子を含む合剤の成形体からなる試験電極を表す。この試験電極1はケース2の中央に配置されている。電極1上に微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を載せ、電解液を注液後、内面に直径17.5mmの円板状金属リチウムを張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット5を付けた封口板6によりケース2の開口部を封口した。こうして試験セルが構成されている。ここに用いた電解液は、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1モル/1の過塩素酸リチウム(LiClO₄)を溶解したものである。

この試験セルについて、0.5mAの定電流で、電極がリチウム対極に対して0Vになるまでカソード分極(試験電極を負極として見ると充電に相当)し、次に電極が1.5Vになるまでアノード分極(放電に相当)した。このカソード分極とアノード分極を繰り返した。

表1に各合金1gあたりの初回放電容量の比較を示す。カソード分極とアノード分極を10サイクル繰り返した後、セルから試験電極を取り出して観察したところ、いずれの合金を用いた電極も、電極表面に金属リチウムの析出はみられなかった。この結果から、本実施例の負極用合金活物質においてデンドライトの発生は確認されなかった。また、カソード分極後の試験電極をICP分析したところ、合金中に含まれるリチウム量は式(1)においてx値が10を越えなかった。

次に、前記合金を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、図2に示す円筒形電池を以下的手順により作製した。

正極活物質であるLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄は、Li₂CO₃とMn₃O₄とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、900°Cで加熱することによって合成した。これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。

正極活物質100gに、導電剤としての炭素粉末10gおよび結着剤

としてのポリ4フッ化エチレンの水性ディスパージョン（樹脂分8g）を加え、ペースト状にし、チタン製芯材に塗布し、乾燥した後、圧延して正極板を得た。

負極板は、各種合金粒子と導電剤としての黒鉛粉末と、結着剤としてのポリ4フッ化エチレンを重量比で70:20:10の割合で混合し、石油系溶剤を用いてペースト状としたものを銅の芯材に塗布した後、100℃で乾燥することにより作製した。セパレータには多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた。

芯材と同材質の正極リード14をスポット溶接により取り付けた正極板11、同じく芯材と同材質の負極リード15をスポット溶接にて取り付けた負極板12、および両極板間に挿入した両極板より幅の広い帯状のセパレータ13を渦巻状に捲回して電極群を構成した。この電極群の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して電槽18に挿入し、電槽18の上部に段部を形成させた後、上記と同じ電解液を注入し、正極端子20を有する封口板19で密閉した。

上記のように構成された電池について、温度30℃において、充放電电流1mA/cm²、充放電電圧範囲4.3V～2.6Vで充放電サイクル試験を行い、2サイクル目の放電容量、および1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の容量維持率を調べた。その結果を表1に示す。

表 1

No.	合金組成	A相	B相	C相 (at%)	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	CoSn	CoSn ₂	CoSn	-	-	770	75
2	CoSn ₂	CoSn ₂	CoSn	Sn(5)	-	860	69
3	MnSn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn	-	-	690	81
4	Mn ₂ Sn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn,Mn ₃ Sn	-	-	590	94
5	Mn ₂ Sn ₃	MnSn ₂	Mn ₂ Sn	Sn(8)	-	780	77
6	ZrSn	ZrSn ₂	Zr ₄ Sn	-	-	700	80
7	LaNi ₂ Sn	LaSn ₂	Ni ₃ Sn ₂ ,Ni ₃ Sn	-	-	450	96
8	NiSn	Ni ₃ Sn ₄	Ni ₃ Sn	Sn(2)	-	520	94
9	NiCoSn	NiCoSn	Ni ₃ Sn	Sn(2)	-	550	94
10	Fe ₅ Sn ₂	FeSn	Fe ₃ Sn	Sn(2)	-	480	95
11	FeMnSn ₂	FeSn ₂	Fe ₂ Sn,Mn ₃ Sn	-	-	520	87
12	Ti ₃ Sn ₂	Ti ₈ Sn ₅	Ti ₂ Sn,Ti ₃ Sn	-	-	640	89
13	TiSn	Ti ₈ Sn ₅	Ti ₂ Sn	Sn(5)	-	850	81
14	Cu ₃ Sn ₂	Cu ₈ Sn ₅	Cu ₃ Sn	-	-	670	95
15	CuSn	Cu ₈ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Sn(6)	-	720	86
16	FeCuSn	Cu ₈ Sn ₅	Cu ₃ Sn,Fe ₈ Sn	-	-	650	82
17	Fe ₂ CuSn	Cu ₈ Sn ₅	Cu ₃ Sn,Fe ₁₂ Sn	-	-	580	87
18	Fe ₃ CuSn	Cu ₈ Sn ₅	Cu ₃ Sn	-	Fe ₁₈ Sn	520	93
19	TiFeSn	Ti ₈ Sn ₅	Ti ₃ Sn,Fe ₈ Sn	-	-	600	91
20	Ti ₂ Sn	Ti ₂ Sn	Ti ₃ Sn	-	-	630	96
21	Ti _{1.8} Sn	Ti ₂ Sn	Ti ₃ Sn	Sn(4)	-	690	94
22	CoMnSn	CoSn	Mn ₃ Sn	Sn(3)	-	570	89
23	VCu ₂ Sn	V ₂ Sn	Cu ₄ Sn	-	-	530	91
24	VSi	VSi ₂	V ₂ Si	-	-	740	84
25	TiSi	TiSi ₂	TiSi,Ti ₅ Si ₃	-	-	710	90

表 1 (つづき)

No.	合金組成	A相	B相	C相 (at%)	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
26	Zr _{0.8} Si	ZrSi ₂	ZrSi	Si(4)	-	700	85
27	V ₃ Si ₂	VSi ₂	V ₃ Si	-	-	640	89
28	MnSi	MnSi ₂	MnSi,Mn ₃ Si	-	-	660	87
29	Fe ₃ Si ₂	FeSi ₂	FeSi,Fe ₃ Si	Si(2)	-	630	92
30	CoSi	CoSi ₂	CoSi,Co ₂ Si	Si(2)	-	650	88
31	Co ₃ Si ₂	CoSi ₂	CoSi,Co ₂ Si,Co ₃ Si	-	-	570	93
32	NiSi	NiSi ₂	NiSi	Si(4)	-	730	78
33	Ni ₂ Si	NiSi ₂	NiSi,Ni ₃ Si ₂	-	-	510	89
34	Ti ₂ BaSi ₂	BeSi,TiSi	Ti ₅ Si ₃	-	-	580	87
35	Ti ₂ Si	TiSi	Ti ₅ Si ₃	Si(4)	-	620	84
36	Co ₂ Si	CoSi	Co ₂ Si	Si(1)	-	600	89
37	Fe ₂ Si	FeSi	Fe ₅ Si ₃	-	-	490	92
38	FeMoSi	FeSi	Mo ₃ Si	Si(2)	-	510	89
39	Mn ₂ Si	MnSi	Mn ₅ Si ₃ ,Mn ₂ Si	-	-	480	93
40	Mn ₃ Si	Mn ₅ Si ₃	Mn ₃ Si	-	-	440	96
41	Co ₃ Si	Co ₂ Si	Co ₃ Si	Si(3)	-	520	93
42	NiCoAl ₃	NiAl ₄ CoAl ₂	CoAl	-	-	770	75
43	CoAl ₂	CoAl ₂	CoAl,Co ₃ Al ₂	-	-	680	77
44	CuAl ₂	CuAl ₂	CuAl,Cu ₄ Al ₃	-	-	720	75
45	FeAl ₂	FeAl ₃	FeAl	-	-	780	72
46	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl	Al(5)	-	750	78
47	MnAl ₃	MnAl ₄	MnAl	-	-	700	74
48	LaAl ₂	LaAl	La ₃ Al ₂	-	-	620	83
49	FeAl	FeAl	Fe ₃ Al	Al(4)	-	630	84
50	CuAl	CuAl	Cu ₄ Al ₃	Al(3)	-	650	81

また、比較例としてSnおよびAl各単体の粒子（平均粒径：2.6 μ m）、 Cu_6Sn_5 相のみからなる粒子、 FeAl 相のみからなる粒子（どちらも平均粒径：2.8 μ m、平均結晶子径：2.1 μ m）、 Mg_2Ge 相- Mg 相からなる粒子（平均粒径：2.5 μ m、平均結晶子径：3.2 μ m、比 $\text{Mg}_2\text{Ge}/\text{Mg}$ ：7/3 (at)）、 Mg_2Sn 相- Mg 相からなる粒子（平均粒径：2.7 μ m、平均結晶子径：5.3 μ m、比 $\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Mg}$ ：8/2 (at)）、および Mg_2Sn 相-Sn相からなる粒子（平均粒径：2.7 μ m、平均結晶子径：5.3 μ m、比 $\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Sn}$ ：7/3 (at)）を使用した場合の電池の2サイクル目の放電容量および1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率を表2に示す。

表 2

合金組成	A相	B相	C相 (at%)	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
Sn	-	-	Sn(100)	-	620	12
Al	-	-	Al(100)	-	730	5
Cu ₆ Sn ₅	Cu ₆ Sn ₅	-	-	-	550	34
FeAl	FeAl	-	-	-	600	29
Mg ₂ Ge-Mg	Mg ₂ Ge	-	-	Mg	530	22
Mg ₂ Sn-Mg	Mg ₂ Sn	-	-	Mg	490	33
Mg ₂ Sn-Sn	Mg ₂ Sn	-	Sn(30)	-	650	20

本発明の合金活物質を負極に用いた電池は、比較例に比べて高容量かつサイクル特性が格段に向上した。

実施例 2

負極合金材料を構成する各元素の粉体またはブロックを所定の仕込み比率で溶解槽に投入した後、加熱溶解し、その溶融物をロール急冷法で急冷凝固させた。得られた凝固物をボールミルで粉碎し、ふるいで分級することにより $45 \mu\text{m}$ 以下の合金粒子を得た。

これらの合金は、電子顕微鏡観察、元素分析およびX線構造解析から、少なくとも3相から構成されていることが確認された。また、表3に示すような存在比率で各相が存在していることがわかった。

上記合金についてEPMA分析による面分析を行ったところ、どの合金も結晶子径は最大でも $7 \mu\text{m}$ であり、平均結晶子径は $2.0 \mu\text{m}$ であった。また、上記式(2)、(3)および(4)を満たす相の結晶子面積は最大でも $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ であった。いくつかの合金粒子において上記元素群 m^2 から選択される元素のみからなる相が観察されたが、その組成比は全体の 5 at% 以下であった。

実施例1と同様に図1に示されるような試験セルによって負極活物質としての電極特性を評価した。各合金 1 gあたりの初回放電容量を表3に示す。カソード分極およびアノード分極を 10 サイクル繰り返した後、試験セルを分解し、試験電極を取り出して観察したところ、いずれの合金を用いた電極も、表面に金属リチウムの析出はみられなかった。この結果から本実施例の負極用合金活物質においてデンドライトの発生は確認されなかった。また、カソード分極後の試験電極をICP分析したところ、合金中に含まれるリチウム量は式(1)において x 値が 10 を越えなかった。

実施例 1 と同様にして、前記合金を負極に用いた円筒形電池を作製し、同様の条件でサイクル特性を評価した。その結果を表 3 に示す。

本発明の活物質を負極に用いた電池は、表 2 に示す比較例に比べて高容量かつサイクル特性が格段に向上した。

表 3

No.	合金組成	A相	B相	C相 (at%)	その他相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
51	Fe ₂ Sn	FeSn ₂	FeSn, Fe ₃ Sn	-	Fe	610	94
52	Co ₂ Sn	CoSn ₂	CoSn	-	Co	630	91
53	Mn _{2.5} Sn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn, Mn ₃ Sn	-	Mn	550	97
54	FeMnSn ₂	FeSn ₂ , MnSn ₂	FeSn, Mn ₂ Sn	-	Fe	740	81
55	NiFeSn ₂	NiSn ₂	FeSn	-	Fe	630	79
56	CoCu ₃ Sn	CoSn ₂	Cu ₃ Sn	-	Cu	440	97
57	Mn ₂ FeSn ₂	Mn ₂ Sn	Fe ₃ Sn	-	Mn	710	89
58	NiSi	NiSi ₂	Ni ₅ Si ₃	-	Ni	580	91
59	Mo ₃ Si ₂	MoSi ₂	Mo ₃ Si	-	Mo	620	88
60	W ₂ Si	WSi ₂	W ₃ Si ₂	-	W	520	94
61	FeSi	FeSi ₂	FeSi, Fe ₅ Si ₃	Si(1)	Fe	590	94
62	CuSi	CuSi ₂	Cu ₆ Si ₅	-	Cu	660	85
63	VF ₆ Si	VSi	Fe ₅ Si ₃	-	V	460	91

実施例 3

本実施例では、表面被覆相を有する合金について負極活物質としての電極特性を評価した。

合金活物質は、Cu（粒状）、Co（粒状）、Mn（塊状）、Ni（粒状）、Ti（塊状）、Sn（粒状）、Si（粒状）およびAl（粉末）のなかから所定の元素の組合せおよびモル比でそれぞれ混合し、アーク溶解炉で鋳造した。得られた鋳造品をガスアトマイズ法により球状粒子とした。この合金粒子を45ミクロンメッシュのふるいを通して平均粒径28μmの粒子を得た。

上記粒子に対してX線回折分析を行ったところ、いずれも複数の合金相あるいは単体相を有し、上記式（8）を満たす組成の相は必ず存在した。また、上記粒子に対してEPMA分析を行ったところ、いずれも上記式（8）を満たす相の結晶粒径は最大でも5μmであり、平均結晶粒径は1.3μmであった。

上記合金粒子に対する表面相の作製方法は、平均粒径0.03μmのNi粉末、0.05μmのCu粉末、0.05μmのTi粉末、または0.1μmのMn粉末を混合する方法と、市販のNi無電解メッキ液、Co無電解メッキ液、またはCu無電解メッキ液を用いて表面にNi、Co、またはCuを付与する方法によった。

粉末を混合する方法では、上記合金粒子と上記金属粉末をそれぞれ10:1（重量比）になるように混合した後、遊星ボールミルで10分間回転することにより合金粒子表面に金属粉末を付着させた。

メッキ法では、上記合金粒子をそれぞれの無電解メッキ浴に入れ、Niは50℃、Coは70℃、Cuは20℃とそれぞれの温度で搅拌しながら30分間メッキした。

上記の表面相を作製した粒子に対して、所定の熱処理を行うことによ

り、表面相からその表面相を構成している金属元素の内部相への拡散を行わせ、同金属元素の濃度が表面から内部へいくにしたがって低くなるよう濃度の傾斜をつけた。このとき、熱処理はアルゴン雰囲気下で行い、所定の処理温度まで3時間で昇温させ、同処理温度で12時間保持した。冷却は放冷によった。

この結果、表4に示すような表面相（ここでは、粒子の最表面に最も多く存在する相を示す）が得られた。そして、様々な粒子の断面のSEM写真を観察したところ、全ての粒子において、少なくとも50%の被覆率で表面相が存在していることが確認された。

これらの合金活物質粒子について、実施例1と同様に、図1に示されるような試験セルによって負極活物質としての電極特性を評価した。表4にこれらの活物質1gあたりの初回放電容量を示す。全ての活物質において試験セルを分解し、カソード分極後、およびカソード分極とアノード分極を10サイクル繰り返した後に試験電極を取り出して観察したところ、電極表面における金属リチウムの析出はみられなかった。この結果から本実施例の負極活物質においてデンドライトの発生は確認されなかった。また、カソード分極後の試験電極をICP分析したところ、活物質中に含まれるリチウム量は式（1）においてx値が10を越えなかつた。

次に、前記活物質を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、実施例1と同様の方法で図2に示す円筒型電池を作製した。

これらの電池を試験温度30℃において、充放電電流1mA/cm²、充放電電圧範囲4.3V～2.6Vで充放電サイクル試験を行った。2サイクル目の放電容量および1サイクル目に対する200サイクル目の容量維持率を表4に示す。

表 4

合金粒子	内部相	表面処理	熱処理	表面相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
NiSi ₂	NiSi ₂ 、Si	—	—	NiSi ₂	720	68
		Ni(メッキ)	—	Ni	690	91
		900°C	—	NiSi	680	95
		Ni(粉末)	—	Ni	690	93
		900°C	—	Ni ₂ Si	690	97
Cu ₆ Sn ₅	Sn、Cu ₆ Sn ₅	—	—	Cu ₆ Sn ₅	580	75
		Cu(粉末)	—	Cu	550	89
		400°C	—	Cu ₃ Sn	560	93
		Cu(メッキ)	—	Cu	570	95
		400°C	—	Cu ₃ Sn	580	98
		Ni(粉末)	—	Ni	550	93
		700°C	—	Cu ₂ NiSn	590	99
CoSn ₂	Sn、CoSn ₂ 、CoSn	—	—	CoSn ₂	770	82
		Co(メッキ)	—	Co	740	95
		950°C	—	Co ₃ Sn ₂	750	97
Ti ₂ Sn	Ti ₂ Sn	—	—	Ti ₂ Sn	560	80
		Ti(粉末)	—	Ti	540	97
		1000°C	—	Ti ₅ Sn	540	99
MnAl	MnAl ₄ 、MnAl、Mn	—	—	MnAl	490	77
		Mn(粉末)	—	Mn	450	93
		600°C	—	Mn ₃ Al	470	97

また、比較のため、表面相を形成しない合金粒子を使用した電池の 2 サイクル目の放電容量および 1 サイクル目に対する 200 サイクル目の容量維持率を同様に表 4 に示す。

表面相を有する活物質を負極に用いた電池は、表面相を有しない活物質を負極に用いた電池に比べてサイクル特性が格段に向上することがわかる。

上記の実施例では、円筒型電池について説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、コイン型、角型、偏平型などの他の形状の二次電池にも全く同様に適用できる。実施例では、正極活物質として

$\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ を用いたが、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などをはじめとする充放電に対して可逆性を有する活物質を用いることができることはいうまでもない。

産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、高容量で、サイクル寿命が極めて優れた、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

請求の範囲

1. 充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解質を具備し、前記負極は式（1）；

$$Li_xM^1_aM^2 \quad (1)$$

（式中 M^1 はTi、Zr、V、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Co、Ir、Ni、Cu、およびFeからなる元素群 m^1 より選択される少なくとも1種の元素、 M^2 はMg、Ca、Al、In、Si、Sn、Pb、Sb、およびBiからなる元素群 m^2 より選択される少なくとも1種の元素、 M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 $0 \leq x \leq 10$ 、 $0.1 \leq a \leq 10$ である。ただし、 M^1 がFeのみからなる場合、 $2 \leq a \leq 10$ である。）

で示される組成を有する合金粒子を含み、前記合金中には組成の異なる少なくとも2つの相が存在することを特徴とする非水電解質二次電池。

2. 前記の少なくとも2つの相は、それぞれ式（2）および式（3）；

$$M^3 c M^4 \quad (2)$$

$$M^5 d M^6 \quad (3)$$

（式中 M^3 および M^5 はそれぞれ上記元素群 m^1 より選択される少なくとも1種の元素、 M^4 および M^6 はそれぞれ上記元素群 m^2 より選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.25 \leq c < 3$ 、 $1 \leq d \leq 10$ 、 $c < d$ である。）

で示される組成を有する請求項1記載の非水電解質二次電池。

3. 前記合金中において、式（3）で示される組成の相の全体または一部が、式（2）で示される組成の相によって覆われている請求項2記載の非水電解質二次電池。

4. 前記合金が、さらに式（4）；

M' (4)

(M'は上記元素群m'から選択される元素の単体または2種以上の元素の化合物である。)

で示される組成からなる相を有し、その相の割合は粒子全体の10～50原子%である請求項3記載の非水電解質二次電池。

5. 前記式(4)で示される組成の相は、その表面の全てまたは一部が式(2)または式(3)で示される組成の相によって覆われている請求項4記載の非水電解質二次電池。

6. 前記式(2)および(3)で表される組成の相がリチウムを最も多く吸蔵したときの組成をそれぞれ式 L_i, M^3, M^4 および L_i, M^5, M^6 で表し、それぞれの合金中での割合を原子比で w^1 および w^2 で表し、それぞれの吸蔵リチウムの割合を原子比で $L^1 = y / (c + 1)$ および $L^2 = z / (d + 1)$ で表したとき、

{(L¹ × w¹) + (L² × w²) } / 2 が 2 以下である請求項2に記載の非水電解質二次電池。

7. 前記負極は、式 M^8, M^9 で示される組成からなる相が少なくとも1相存在する粒子表面の少なくとも50%以上が式 M^{10}, M^{11} (前記式中 $0 \leq e \leq 5$ であり、かつ $g = 1$ で $e \leq f$ 、または $g = 0$ であり、 M^8 および M^{10} はそれぞれ上記元素群m'から選択される少なくとも1種の元素、 M^9 および M^{11} はそれぞれ上記元素群m²から選択される少なくとも1種の元素、 M^8 と M^9 および M^{10} と M^{11} とはそれぞれ異なる元素である。)で示される組成からなる相で被覆されている合金粒子により構成されている請求項1記載の非水電解質二次電池。

8. 前記合金粒子中の前記元素群m'から選択される少なくとも1種の元素の濃度が、粒子の表面から内部に向かって傾斜的に減少している請求項7記載の非水電解質二次電池。

9. 前記負極を構成する合金粒子の平均粒径は $4.5 \mu m$ 以下である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

10. 前記負極が、1重量%以上50重量%以下の量の導電剤を含む請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

FIG. 1

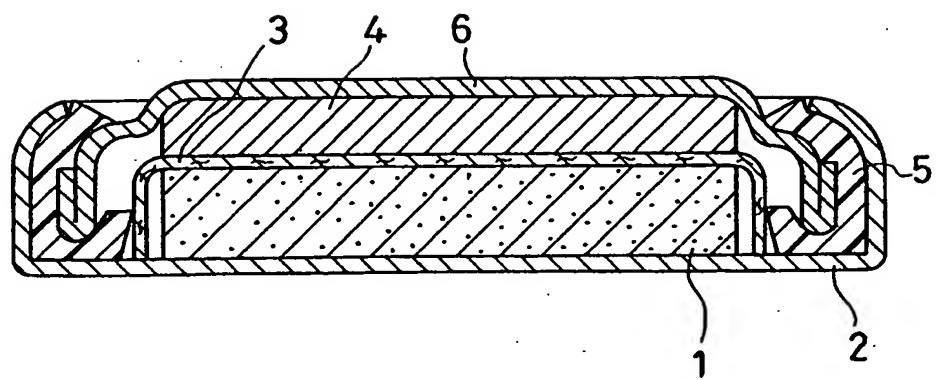
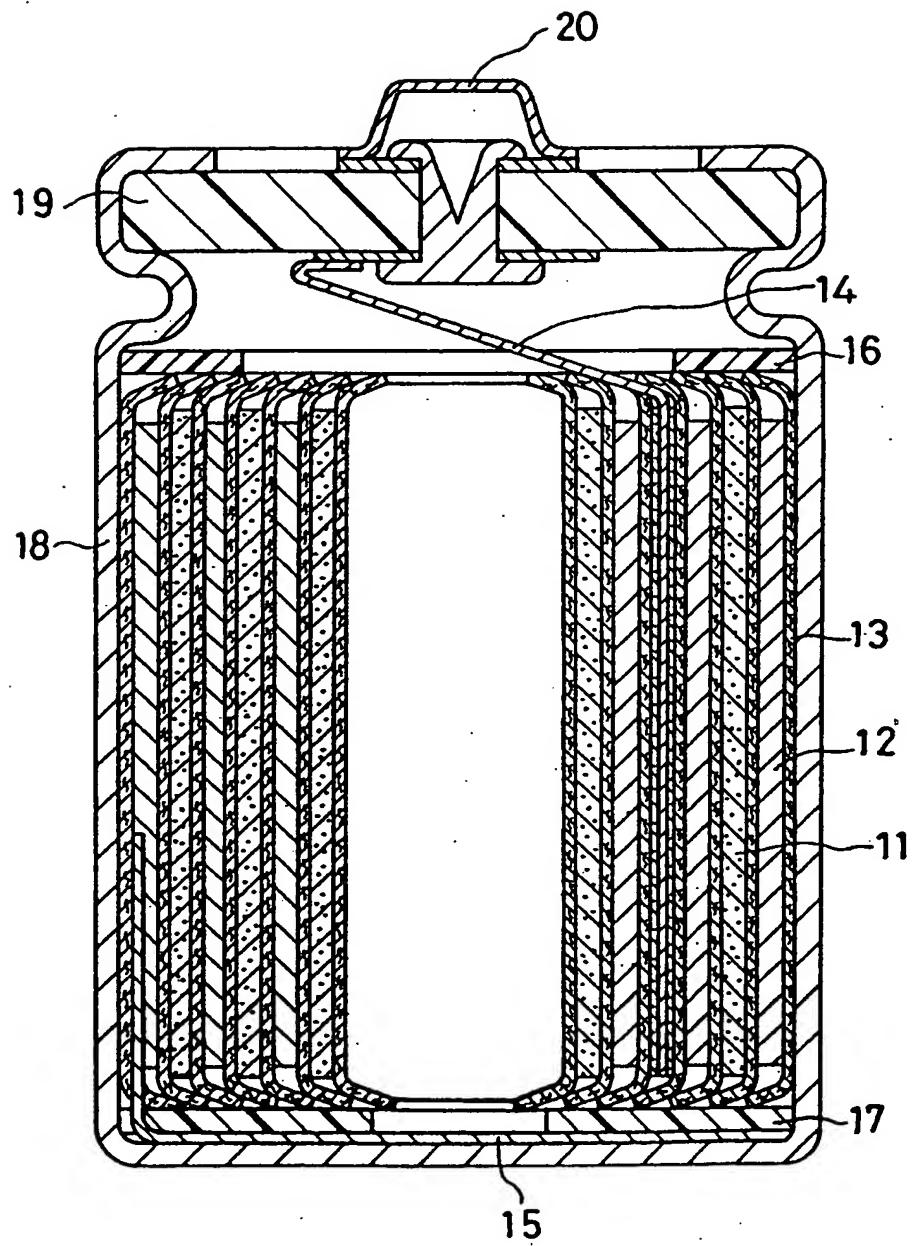


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/40, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/40, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5770333, A (Hitachi, Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), claim 1-24, column 3, line 26 - column 6, line 13 & JP, 9-63651, A, Claim 1-18, column 4, line 16 to column 7, line 41 & FR, 2735285, A & CA, 2178675, A & KR, 97004131, A	1-10
A	JP, 8-78011, A (Agency of Industrial Science and Technology, SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 22 March, 1996 (22.03.96), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0010], [0015]-[0023] (Family: none)	1-10
A	JP, 7-326342, A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.), 12 December, 1995 (12.12.95), Claims 1 to 3; Par. No. [0008] (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2000 (17.01.00)Date of mailing of the international search report
01 February, 2000 (01.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-82128, A (HITACHI MAXELL, LTD.), 02 April, 1993 (02.04.93), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0010] to [0018] (Family: none)	1-10
A	JP, 5-47381, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 February, 1993 (26.02.93), Claims 1 to 3 (Family: none)	1
A	JP, 63-274060, A (FDK CORPORATION), 11 November, 1988 (11.11.88), Claims 1 to 3 (Family: none)	1
A	JP, 63-274058, A (FDK CORPORATION), 11 November, 1988 (11.11.88), Claims 1 to 3 (Family: none)	1,3-5,7,8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/40, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/40, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5770333, A, (Hitachi, Ltd.), 23. 06. 98 claim 1-24, column 3, line 26 - column 6, line 13 (& JP, 9-63651, A、請求項1-18、第4欄第16行-第7欄第41行 & FR, 2735285, A, & CA, 2178675, A, & KR. 97004131, A)	1-10
A	JP, 8-78011, A、(工業技術院、住友金属工業株式会社)、22. 3月. 1996 (22. 03. 96)、請求項1-4、段落0010, 0015-0023など (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 7-326342, A、(三菱電線工業株式会社)、12. 12月. 1995 (12. 12. 95) 請求項1-3、段落0008など (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 01. 00

国際調査報告の発送日

01.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X 9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 5-82128, A、(日立マクセル株式会社)、2.4月. 1993(02. 04. 93) 請求項 1 - 5、段落0010-0018など (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP, 5-47381, A、(三洋電機株式会社)、26.2月. 1993(26. 02. 93) 請求項 1 - 3 など (ファミリーなし)	1
A	JP, 63-274060, A、(富士電気化学株式会社)、11.11月. 1988(11. 11. 88) 特許請求の範囲第1項—第3項など (ファミリーなし)	1
A	JP, 63-274058, A、(富士電気化学株式会社)、11.11月. 1988(11. 11. 88) 特許請求の範囲第1項—第3項など (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 8